

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам.директора Института общей и
неорганической химии
им. Н. С. Курнакова РАН
д.х.н., профессор

 Сидоров А.А.
« 21 » 2014 г.



Отзыв ведущей организации

на диссертационную работу Рословой Марии Владимировны

«Синтез, строение и свойства сверхпроводников на основе арсенидов и селенидов железа с щелочными металлами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Рецензируемая диссертация Рословой М.В. посвящена синтезу слоистых пниктидов и халькогенидов железа с катионным дефицитом в проводящих слоях или слоях зарядового резервуара, проявляющих сверхпроводимость в сочетании с магнитными свойствами, а также исследованию структурных особенностей и физических свойств таких веществ. *Актуальность работы* обусловлена возможностью направленно варьировать свойства этих соединений путем электронного или дырочного допирования, что дает возможность изучения физической природы сверхпроводимости в них и дальнейшего поиска соединений с более высокими температурами перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) для практических применений. *Практическая значимость диссертации* заключается в том, что автором предложены новые методы синтеза поликристаллических образцов и роста кристаллов соединений семейств 111 и 122, чувствительных к кислороду воздуха и влаге, с использованием которых получен ряд ранее неизвестных соединений. *В работе решена задача по систематическому изучению влияния катионного замещения на сверхпроводимость в соединениях указанных семейств сверхпроводников с использованием в качестве инструмента изо- и гетеровалентного замещения в них и применением комплекса современных синтетических и инструментальных методов, имеющая важное значение для оптимизации свойств железосодержащих сверхпроводников.* Диссертация изложена на 169 страницах и состоит из 5 глав (введение, обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов, выводы), списка литературы и включает 87 рисунков и 17 таблиц. Во введении (глава I) автором четко сформулированы цель и задачи работы, указана научная новизна и перечислены основные публикации по теме работы. Глава II является обзором

литературы по теме исследования. В нем рассмотрены общие закономерности в кристаллохимии пниктидов и халькогенидов железа, выделены эмпирические закономерности зависимости T_c от особенностей кристаллической структуры. В применении к железосодержащим сверхпроводникам обсуждаются вопросы о взаимовлиянии магнетизма и сверхпроводимости. Подробно рассмотрены имеющиеся в литературе синтетические подходы к получению поликристаллических и монокристаллических образцов железопниктидов. Глава III содержит обзор синтетических подходов и методов исследования. В главе IV объединены результаты исследования 3 различных систем, и их обсуждение. В разделах 4.1 – 4.6 последовательно изложены результаты изучения замещения железа в слое проводимости на 3d и 4d-элементы в соединении NaFeAs , исследования явления сосуществования сверхпроводимости и магнетизма в этом соединении методом Мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe , и исследований симметрии параметра порядка в оптимально допированных $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$, $\text{TM} = \text{Co}, \text{Rh}$. В разделах 4.7 – 4.8 систематизированы экспериментальные данные по впервые полученным твердым растворам $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, демонстрирующим необычные свойства. В разделах 4.9 – 4.12 приведены исследования микроструктуры композитов $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($\text{A} =$ щелочной металл) методами электронной дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. В последнем разделе проведено сравнение и выявлены зависимости между особенностями структуры и сверхпроводимостью в исследованных соединениях семейств 111 и 122. *Научная новизна работы* заключается в следующих основных результатах: 1) Синтезирован ряд продуктов замещения железа на 3d и 4d элементы состава $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$, причем образцы NaFeAs с замещением Fe на Rh, Pd, Cr, Mn получены впервые. Систематически исследовано влияние катионного замещения на кристаллическое строение полученных соединений и сверхпроводимость в них. 2) Совместное применение комплекса различных инструментальных методов позволило выявить тонкие различия в локальном окружении и магнитном состоянии атомов Fe в NaFeAs и получить новые сведения о природе магнитного фазового перехода в этом соединении. 3) Впервые получены твердые растворы $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ с необычным параметром порядка. 4) Получены составы с различным катионным дефицитом в системах $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$). Выявлено, что сверхпроводимость в этих системах не связана со сверхструктурным упорядочением в подрешетке Fe и найдены микроскопические критерии различия между сверхпроводящими и несверхпроводящими образцами $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$.

Общая оценка работы. Диссертация Рословой М.В. является завершенным исследованием, посвященным решению проблемы, важной как в научном, так и в практическом отношениях – оптимизации функциональных свойств железосодержащих

сверхпроводников для их потенциального применения. Наряду с большой химической составляющей, относящейся к выбору условий роста кристаллов, исследованию границ существования твердых растворов, изучению кристаллографических закономерностей, работа включает немалую физическую составляющую (обоснование симметрии сверхпроводящей щели в KFe_2As_2 , определяющей поведение фазы при допировании, или полуэмпирические подходы, как например, применимость модели «жесткой зоны» в случае $NaFeAs$). Все выводы диссертации, сформулированные в 7 пунктах, не вызывают принципиальных возражений, и их следует признать достоверными. Работа написана хорошим научным языком, подробно и на достаточном уровне иллюстрирована литературными и экспериментальными данными.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Структурный анализ полученных кристаллов выполнялся в основном только с использованием рентгеновской дифракции в различной геометрии (с.69 диссертационной работы); поскольку некоторые фазы были синтезированы впервые, например, $NaFeAs$ с замещением Fe на Rh, Pd, Cr, Mn, то желательно было бы выполнить исследования с привлечением и других независимых методик, например, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (X-ray Photoelectron Spectroscopy).

2. На T-x фазовой диаграмме (рис.60, с.99) указана погрешность в определении концентрации допанта на уровне примерно ± 0.01 , что является достаточно большой величиной для вводимых концентраций родия, хотя для кобальта величина погрешности существенно меньше; в тексте диссертационной работы не обсуждается, с чем связана такая погрешность, и какое влияние это оказывает на определение области СП в исследованных фазах.

Сделанные замечания не снижают научной ценности диссертации и не ставят под сомнение полученные результаты.

Диссертационное исследование Рословой М.В. соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела в части 1 «Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов», части 5 «Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов», части 7 «Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов и части 8 «Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов». Работа прошла успешную апробацию на 7 международных конференциях, а ее результаты представлены в высокорейтинговых периодических изданиях, включая Chem. Mater.

(IF = 8.24), Inorg. Chem. (IF = 4.59), PRB (IF = 3.77). Публикации в полной мере отражают содержание диссертации. Результаты диссертационной работы могут быть полезны для научно-исследовательских институтов, занимающихся созданием материалов новых поколений и институтов, занимающихся проблемами физики конденсированного состояния, например, ИНХ СО РАН им.А.В. Николаева, ИХТТ УрО РАН, ИФХЭ РАН им. Фрумкина, Казанского научного центра РАН, ФИАН им. П.Н. Лебедева.

Таким образом, по объему, актуальности, научной новизне и обоснованности выводов работа полностью отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемых к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., а её автор Рослова М.В. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Диссертация Рословой М.В. докладывалась на расширенном коллоквиуме лабораторий химической синергетики и магнитных материалов ИОНХ РАН, протокол № 3 от 18 апреля 2014 г.

Отзыв подготовил:

Ведущий научный сотрудник
ИОНХ РАН, д.х.н.

Козюхин С.А.

